

RUBBER LATEX CONTAINING WATER IN PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2001323033 (A)

Publication date: 2001-11-20

Inventor(s): TAKAGI AKIRA; MIZUTA TOSHIO; HASHIMOTO TOMOMICHI; MORI TOSHIYUKI; SUMIYA MITSUO

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: C08F2/16; C08C1/00; C08F255/00; C08F265/04; C08F279/02; C08F285/00; C08F291/00; C08L51/04; C08L77/00; C08F2/12; C08C1/00; C08F255/00; C08F265/00; C08F279/00; C08F285/00; C08F291/00; C08L51/00; C08L77/00; (IPC1-7); C08F291/00; C08F2/16

- European: C08F255/00; C08F265/04; C08F279/02; C08F285/00; C08F291/00; C08L51/04; C08L51/04; C08L77/00

Application number: JP20000140562 20000512

Priority number(s): JP20000140562 20000512

Also published as:

 EP12411195 (A1)
 EP12411195 (A4)
 US2002177634 (A1)
 US6747083 (B2)
 TW282342 (B)

more >>

Abstract of JP 2001323033 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent rubber latex for an impact resistance improving agent for thermoplastic resin. **SOLUTION:** A rubber latex containing water in the latex particles is produced by the seed polymerization using a small amount of a seed polymer having strong hydrophilicity and sufficiently swelling with the monomer of the produced rubber. The latex is used in the production of a graft copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323033

(P2001-323033A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	4 J 0 1 1
2/16		2/16	4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-140562 (P2000-140562)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成12年5月12日 (2000.5.12)	(72) 発明者	高木 彰 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13-202
		(72) 発明者	水田 利雄 兵庫県高砂市荒井町小松原5-4-12
		(72) 発明者	橋本 友道 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63光園寮
		(72) 発明者	森 稔幸 兵庫県明石市東野町1982-2-512
		(72) 発明者	角谷光雄 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-1-32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子中に水を含むゴムラテックス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂用の優れた耐衝撃改良剤用ゴムラテックスをうる。

【解決手段】 強い親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに十分膨潤するシードポリマーを少量用いた、シード重合により得られる、粒子中に水を含むゴムラテックスを得てグラフト共重合の製造に使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性があり、かつ重合するゴムのモノマーに膨潤するポリマーをシードとして用いたシード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項2】 シードポリマーをラテックスゴム100重量部当たり0.1～2.5重量部用いることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項3】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が10～100%、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が3～20倍であることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項4】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が50～100%、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が5～15倍であることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項5】 親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに膨潤するシードポリマーを用いてシード重合を行うことを特徴とする粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項6】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が10～100%であり、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が3～20倍であり、シード重合をモノマー連続追加にすることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項7】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が50～100%であり、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が5～15倍であり、シード重合をモノマー連続追加にすることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項8】 シードポリマーの合成に水溶性開始剤を

用いた乳化重合を用いることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項9】 請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスを用いグラフト共重合して得られる熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良するためにジエン系ゴムまたはアクリレート系ゴムの共重合体を配合することが知られている。例えば特告昭39-19035に示された方法等がある。更に耐衝撃性を向上させるためゴム成分に種々の工夫が行われ、例えばゴム成分の粒子径を大きくする方法(特公昭42-22541)やゴム成分のTgを低くする方法(特開平2-1763 特開平8-100095)が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらのゴム成分の工夫だけでは大幅な耐衝撃性の向上を期待する市場の要望に応えることは難しかったり、あるいは、原料費が大幅に上がる等の問題を残している。

【0004】

【課題を解決するための手段】塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上のために上記のようなゴムの共重合体が配合され、成型体の応力集中やゴム中のボイドの発生拡大に重要な役割をはたしている。応力集中をはかるためには弾性率が熱可塑性樹脂の弾性率より大幅に低いゴム成分の導入が必須である。ゴム中のボイドの発生や拡大は特に衝撃試験時のエネルギー吸収量の大きい剪断降伏の成長に大きく寄与し、ゴム含有熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上に結びつくことが予測される。

【0005】従って、ゴム成分中のボイドの発生や拡大をどう促進していくかが非常に重要になると考えられる。成形体の衝撃時(応力下)のゴム成分中のボイドの発生・拡大はゴムの架橋状態に大きく影響されることが考えられる。また、ゴム成分を予め中空にした場合、応力下にボイドの拡大が容易に進む可能性がある。そこで発明者らは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性を大幅に向上させるゴム含有共重合体用の新しいゴムラテックスの製造法について種々検討し、強い親水性がありかつ生成するゴムのモノマーに十分膨潤するシードポリマーを少量用いた、シード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックスが最適であることを見出した。

【0006】即ち、本発明は、親水性があり、かつ重合するゴムのモノマーに膨潤するポリマーをシードとして用いたシード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックス(請求項1)、シードポリマーをラテックスゴム100重量部当たり0.1～2.5重量部用いること

5重量部である。代表的な親水性の高い開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムがあげられる。重合温度は好ましくは4〜60℃、より好ましくは50〜60℃である。連鎖移動剤としては特に制限はなく、通常用いられるn-ドデシルメルカプタンやヘドデシルメルカプタンなどメルカプタン類が用いられる。

【0012】本発明に用いられるゴム成分はガラス転移温度が0℃以下のゴム弾性体であればどのようなものでもよいが、ガラス転移温度は低い方が好ましい。このような条件を満たすものの例としてジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、オレフィン系ゴムがあるがこれらだけに限定されるものではない。ジエン系ゴムとしてはブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等がアクリル系ゴムとしてはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエン-アクリル酸ブチルゴム、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸ブチルゴム等がシリコン系ゴムとしてはポリジメチルシロキサンゴム等、またオレフィン系ゴムとしてはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどがある。

【0013】ゴム重合に用いる架橋剤はゴム粒子が成型時に崩れてばらばらになるのを防ぐ働きをする。使用量が多すぎると成型時に崩れることは全くなくなるが衝撃時(応力下)にボイドが低圧にいくと最終成型体の衝撃強度が大幅には向上しない。架橋性単量体としてはメタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジアルファテラート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等があげられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。架橋剤の使用量はゴム成分単量体100重量%に対し0〜5重量部、好ましくは0.1〜3重量部である。

【0014】ゴム粒子の存在下には、単量体を重合する際、ゴム粒子にそのまま単量体の重合を行ってグラフト重合体を得てもよいし、ゴム粒子の酸塩基や塩基大等の配大技術によって大きなグラフト重合体にすることもできる。

【0015】本発明のグラフト重合体は、ゴム成分30〜90重量部、好ましくは60〜88重量部の存在下に単量体10〜70重量部、好ましくは12〜40重量部を重合して成る。ゴム成分が30重量部未満では耐衝撃性の改良効果が小さく、また90重量部を超えると配合された成形体の成型時に耐衝撃性改良剤の粒子が崩れ成型体の耐衝撃性の改良効果が小さくなる。

【0016】ゴム粒子の存在下に重合する単量体としては(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、塩化ビニルのうち少なくとも1種を60重量%以上含む単量体あるいは単量体混合物である(メタ)アクリル酸エステルとしてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、

ト2-エチルヘキシルメタクリレート等やメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン等が挙げられる。シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0017】本発明の耐衝撃性改良剤が用いられる熱可塑性樹脂としては塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、カーボネート系樹脂、アミド系樹脂、エステル系樹脂、オレフィン系樹脂等が挙げられる。塩化ビニル系樹脂としてはポリ塩化ビニル、塩化ビニルを50重量%以上含有して酢酸ビニルやエチレン等の塩化ビニルと共重合可能な単量体との共重合物や塩素化塩化ビニル樹脂等が挙げられる。アクリル系樹脂としてはポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートを50重量%以上含有してメチルアクリレートやブチルアクリレートやスチレン等のメチルアクリレートと共重合可能な単量体との共重合物が挙げられる。スチレン系樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。カーボネート系樹脂としてはビスフェノール系ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート等が挙げられる。アミド系樹脂としてはナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン12等が挙げられる。エステル系樹脂としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。オレフィン系樹脂としてはポリプロピレン、ポリエチレン、環状ポリオレフィン等があげられる。これら熱可塑性樹脂100重量部に耐衝撃性改良剤は通常1〜30重量部配合して用いられる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】(実施例1)水200重量部、オレイン酸ソーダ4重量部を混合後70℃に昇温し、液温が70℃に達した後、窒素置換を行う。その後ブチルアクリレート9重量部、アクリロニトリル1重量部、トドデシルメルカプタン3重量部の混合液を加える。3分後2%の過硫酸カリウム水溶液0.5重量部(固形分)を加えて1時間重合させた。その後ブチルアクリレート81重量部、アクリロニトリル9重量部、トドデシルメルカプタン27重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い、平均粒子径が0.04 μ mのシードラテックス(S-1)を得た。シードラテックスS-1の2重量部(固形分)と水50重量部を混合した後、これ

にブチルアクリレート 9.8 重量部、アリルメタクリレート 0.3 重量部、5%ラウリル硫酸Na水溶液 0.75 重量部(固形分)、水 400 重量部の混合物をホモジナイザーにより微分散させた乳化液を添加し、室温で 1 時間攪拌してシードポリマー粒子径を測定した。モノマー乳化液添加前後の粒子径より膨潤体積比 1.1 倍を得た。またシードラテックス S-1 を 120℃ で乾燥して固形分 5.00 g のポリマーを得た。このポリマーに水 100 g を加えて室温で 1 時間攪拌を行った。シードポリマーは最初は水により膨張し、次にバラバラになって水に分散する。この分散液をろ紙を用いて濾過、乾燥し、ポリマーに溶け込んだ水がポリマー中の水溶性成分(この場合オレイン酸ソーダ)を溶かし出した抽出率 90% を得た。

【0020】シードラテックス S-1 の 2 重量部(固形分)と水 50 重量部を混合した後 50℃ に昇温した。液温が 50℃ に達した後、空室置換を行って 2% の過硫酸カリウム水溶液 0.4 重量部(固形分)を加えた。これにブチルアクリレート 9.8 重量部、アリルメタクリレート 0.3 重量部、5%ラウリル硫酸Na水溶液 0.75 重量部(固形分)、水 400 重量部の混合物をホモジナイザーにより微分散させた乳化液を 6 時間かけて連続追加し、その後 2 時間後重合した。平均空隙率 50%、粒子径 0.16 μm の粒子中に水を含むゴムラテックス(R-1)を得た。

【0021】ゴムラテックス R-1 の 8.5 重量部(固形分)を 45℃ に昇温した後、5%ラウリル硫酸Na水溶液 0.15 重量部(固形分)、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.0016 重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド 2Na塩 0.004 重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシ酸ソーダ 0.2 重量部を加え、メチルメタクリレート 1.5 重量部およびクメンハイドロパーオキシド 0.01 重量部の混合液を 1 時間かけて連続追加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.19 μm のグラフト共重合体ラテックス(G-1)を得た。

【0022】このグラフト共重合体ラテックス(G-1)を塩化カルシウムで凝固させ、熱処理、脱水、乾燥を行い、粉末状のグラフト共重合体(A-1)を得た。

【0023】重合度 400 の塩化ビニル樹脂(鍾淵化学工業株式会社製、カネビニル S400) 100 重量部に中空グラフト共重合体(A-1) 9 重量部、オクチル錫メタクリレート 3.0 重量部、ステアリルアルコール 1.0 重量部、ステアリン酸アミド 0.5 重量部、モンタン酸ジオールエステル 0.5 重量部、加工助剤(鍾淵化学工業株式会社製、PA20) 1.0 重量部とをブレンドし、田辺プラスチック機械株式会社製 50 mm 単軸押し機(VS50-26型)を用い、回転数: 30 rpm、C1: 140℃、C2: 160℃、C3: 160℃、C4: 165℃、D: 160℃の条件下で押し出し加工し、樹脂ペレットを得た。次いで、三菱重工製射出成型機 IS-170G を用いて射出成型(C1: 150

℃、C2: 160℃、C3: 170℃、ノズル: 175℃、金型温度: 40℃)を行い、ダンベル、アイゾット衝撃強度試験用テストピースを得た。JIS-K7110に従ってアイゾット衝撃強度を測定して結果を表 1 に示した。

【0024】(実施例 2)シードポリマー重合時に使用するシードポリマー量 3 重量部を 1 重量部に、2.7 重量部を 9 重量部に変更する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理、脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

【0025】(実施例 3)シードポリマーの重合温度を 50℃ に変更する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理、脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

【0026】(実施例 4)シードポリマーの組成を 1 段目ブチルアクリレート 5 重量部、スチレン 5 重量部、2 段目ブチルアクリレート 4.5 重量部、スチレン 4.5 重量部に変更する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理、脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

【0027】(実施例 5)シードポリマーの組成を 1 段目スチレン 10 重量部、2 段目スチレン 90 重量部に変更する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理、脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

【0028】(比較例 1)ブチルアクリレート 100 重量部、アリルメタクリレート 0.5 重量部、5%ラウリル硫酸Na水溶液 1.2 重量部(固形分)、水 450 重量部の混合物をホモジナイザーにより微分散させて加え、室温で 1 時間攪拌した。硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド 2Na塩 0.005 重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシ酸ソーダ 0.2 重量部、パラメタンハイドロパーオキシド 0.1 重量部を加え、40℃ で 4 時間重合させ空隙率 0%、粒子径 0.15 μm の通常ゴムラテックス(R-2)を得た。

【0029】通常ゴムラテックス R-2 の 8.5 重量部(固形分)を 45℃ に昇温した後、5%ラウリル硫酸Na水溶液 0.15 重量部(固形分)、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.001 重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド 2Na塩 0.004 重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシ酸ソーダ 0.2 重量部を加え、メチルメタクリレート 1.5 重量部およびクメンハイドロパーオキシド 0.01 重量部の混合液を 1 時間かけて連続追加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.18 μm の通常グラフト共重合体ラテックス(G-2)を得た。実施例 1 と同様に後処理・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

【0030】(比較例 2)水 200 重量部、オレイン酸ソーダ 4 重量部を混合後、ブチルアクリレート 10 重量部、パラメタンハイドロパーオキシド 0.1 重量部を

混合して50℃に昇温した。50℃に達した後、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド 2Na塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加えて1時間重合させた。その後ブチルアクリレート90重量部、パラメタンハイドロパーオキシサイド0.9重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い、平均粒子径が0.04 μm のシードラテックス(S-2)を得た。シードラテックスS-2を用いて実施例1と全く同様の後処理・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0031】(比較例3)シードポリマーの組成を比較例2のブチルアクリレートをスチレンに変更する以外は比較例2と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0032】(比較例4)シードポリマーの組成を比較例2のブチルアクリレートをメチルメタクリレートに変更する以外は比較例2と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0033】(比較例5)シードポリマー重合時に使用した1段目モードデシルメルカプタン量の3重量部をアリルメタクリレート0.05重量部に、2段目モードデシルメルカプタン量の2.7重量部を0.45重量部に変更する以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0034】

【表1】

組成	シードポリマーの重合				シードポリマー		ゴムの空隙率 %	アイゾット 衝撃強度 f·kg·cm/cm ²	
	DM 部	ALMA 部	開始剤	重合温度 ℃	膨潤体積比 倍	水溶成分 抽出率%			
実施例 1	BA/AN=9/1	30	0	KPS	70	11	90	50	65
実施例 2	BA/AN=9/1	10	0	KPS	70	5	40	20	42
実施例 3	BA/AN=9/1	30	0	KPS	50	8	70	40	57
実施例 4	BA/ST=5/5	30	0	KPS	70	10	80	45	61
実施例 5	ST	30	0	KPS	70	5	30	10	25
比較例 1	シードポリマーなし							0	17
比較例 2	BA	0	0	PHO	50	2	0	0	15
比較例 3	ST	0	0	PHO	50	2	0	0	14
比較例 4	MMA	0	0	PHO	50	2	0	0	13
比較例 5	BA/AN=9/1	0	2	KPS	70	2	0	0	14

BA：ブチルアクリレート

AN：アクリロニトリル

ST：スチレン

MMA：メチルメタクリレート

DM：モードデシルメルカプタン

ALMA：アリルメタクリレート

KPS：過硫酸カリウム

PHO：パラメタンハイドロパーオキシサイド

【0035】

【発明の効果】強い親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに十分膨潤するシードポリマーを少量用いた、シード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックス用いた耐衝撃改良剤が熱可塑性樹脂に対し優れた耐衝撃改良効果を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 JA03 JB16 JB22 JB26
KB19

4J026 AA17 AA45 AA56 AA68 AA09
AC10 AC15 AC32 AC35 BA02
BA03 BA05 BA06 BA07 BA08
BA10 BA17 BA27 BA28 BA31
BA43 BA45 BA46 BA50 BB01
BB02 BB03 BB04 DA04 DA07
DA10 DA14 FA04 FA06 GA01
GA08